

BREVET D'INVENTION

P. V. n° 992.393

N° 1.412.298

Classification internationale

C 22 c



Procédé pour améliorer les propriétés mécaniques et la résistance à l'oxydation d'alliages de magnésium renfermant du zirconium et alliages fabriqués suivant ce procédé.

Firme dite : OTTO FUCHS résidant en République Fédérale d'Allemagne.

Demandé le 23 octobre 1964, à 10^h 5^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 16 août 1965.

(*Bulletin officiel de la Propriété industrielle*, n° 39 de 1965.)

(*Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le 26 octobre 1963, sous le n° F 41.104, au nom de la demanderesse.*)

Pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques des alliages de magnésium renfermant de l'aluminium et, le cas échéant, aussi du zinc, qui sont connus depuis très longtemps, on doit soumettre les masses fondues à des méthodes connues d'affinement du grain, par exemple à une surchauffe ou à un traitement par des hydrocarbures chlorés tels que, par exemple, l'hexachloréthane, ou par d'autres composés carbonés. Ces méthodes d'affinement du grain ne peuvent toutefois pas être utilisées avec succès dans le cas des alliages de magnésium exempts d'aluminium, par exemple ceux renfermant du zinc.

Sauerwald, Eisenreich et Holub ont trouvé, il y a 25 ans environ, qu'une addition de 0,05 à 2 % de zirconium à du magnésium non allié affinait considérablement le grain de celui-ci tout en augmentant ses propriétés de résistance. Ces chercheurs ont également trouvé que l'effet d'affinement du grain provoqué par une addition de zirconium était conservé dans le cas des alliages de magnésium comportant des éléments alliés qui, comme par exemple le beryllium, le plomb, le calcium, le cérium, le cuivre, l'argent, le thallium, le thorium, le bismuth et le zinc, ne forment pas avec le zirconium des composés intermétalliques à point de fusion élevé et insolubles dans le magnésium fondu, et par suite ressuent. Les éléments que sont l'aluminium, l'antimoine, le cobalt, le manganèse, le nickel, le silicium et l'étain forment par contre avec le zirconium des composés intermétalliques à point de fusion élevé insolubles dans le magnésium fondu et, par suite, ne sont pas à prendre fondamentalement en considération comme éléments alliés dans les alliages de

magnésium renfermant du zirconium. Il est toutefois apparemment possible, pour quelques-uns de ces éléments, de les allier en petites quantités dans du magnésium lors de la présence de faibles quantités de zirconium.

Des chercheurs britanniques ont notamment trouvé qu'il était possible d'allier à du magnésium de petites quantités de zirconium et de manganèse dans des proportions déterminées. Ils ont, en conséquence, proposé des alliages de magnésium renfermant de 0,1 à 0,5 % de zirconium et de 0,15 à 0,5 % de manganèse, lesdits alliages pouvant encore renfermer, également d'autres éléments alliés, par exemple jusqu'à 1,25 % de zinc et/ou jusqu'à 3 % des métaux des terres rares. On a, par exemple, décrit un alliage de magnésium renfermant 0,76 % de cérium, 0,26 % de manganèse et 0,31 % de zirconium.

Sauerwald et Eisenreich ont proposé également plus tard l'yttrium comme additif d'affinement du grain à du magnésium non allié et à des alliages de magnésium renfermant du manganèse, et ils ont décrit des alliages de magnésium renfermant de 0,1 à 10 % d'yttrium et, le cas échéant, jusqu'à 2,5 % de manganèse.

De nouvelles recherches étrangères et de nouvelles recherches faites par la demanderesse ont toutefois montré que l'effet (qui affine le grain et augmente par suite les propriétés mécaniques) d'une telle addition d'yttrium n'était pas très important, de sorte que les alliages de magnésium renfermant de l'yttrium n'ont pas jusqu'à ce jour acquis d'importance dans la technique.

D'une façon surprenante, on a toutefois trouvé maintenant qu'une addition d'yttrium provoque un autre affinement du grain des alliages de magnésium renfermant du zirconium. Un alliage

de magnésium binaire renfermant 0,7 % de zirconium possède à l'état coulé une grosseur moyenne de grain de 0,15 mm, tandis qu'un alliage de magnésium ternaire renfermant 0,7 % de zirconium et 0,9 % d'yttrium possède par contre, comme on l'a trouvé, une grosseur moyenne de grain de 0,06 mm. Il s'ensuit que les valeurs de résistance de l'alliage renfermant de l'yttrium sont augmentées à la température ambiante.

Il est toutefois particulièrement remarquable, comme on l'a trouvé en outre, que les propriétés de résistance à chaud des alliages soient également augmentées par une addition d'yttrium.

Comme on l'a trouvé de plus, l'yttrium exerce finalement aussi un effet de protection contre l'oxydation non connu jusqu'à présent et ce, aussi bien pour l'état de fusion, que pour l'état solide du magnésium.

La présente invention est relative à un procédé pour améliorer les propriétés mécaniques à la température ambiante et aux températures élevées, ainsi que la protection contre l'oxydation, d'alliages de magnésium renfermant du zirconium, en alliant de l'yttrium.

L'invention a en outre pour objet des alliages de magnésium renfermant de 0,1 à un pour cent, de préférence de 0,6 à 0,9 % de zirconium, et de 0,1 à 10 %, de préférence de 0,3 à 4 % d'yttrium.

Les alliages de magnésium conformes à l'invention, qui renferment du zirconium et de l'yttrium, peuvent aussi, dans une quantité globale allant jusqu'à 10 %, de préférence jusqu'à 6 %, renfermer un ou plusieurs éléments d'alliage, comme le zinc par exemple, qui ne forment pas avec le zirconium des composés inter métalliques à point de fusion élevé et insolubles dans le magnésium fondu. Ce qui est notamment important, c'est l'effet de protection contre l'oxydation qui est assuré par une teneur en yttrium dans des alliages de magnésium renfermant du zirconium et au moins l'un des éléments d'alliages indiqués, comme le zinc par exemple.

L'amélioration décrite des propriétés mécaniques à la température ambiante et aux températures élevées, et de la résistance à l'oxydation qui est obtenue par une addition d'yttrium de 0,3 à 4 %, de préférence, apparaît également dans le cas des alliages de magnésium renfermant de petites quantités de zirconium et de manganèse, c'est-à-dire dans le cas d'alliages de magnésium renfermant de 0,1 à 0,5 % de zirconium et de 0,15 à 0,5 % de manganèse. Quant au reste, ces alliages de magnésium, de zirconium, de manganèse et d'yttrium peuvent, comme les alliages correspondants qui sont exempts d'yttrium, renfermer encore aussi jus-

qu'à 1,25 % de zinc et/ou jusqu'à 3 % de métaux des terres rares.

Les propriétés mécaniques à chaud des alliages ternaires de magnésium, de zirconium et d'yttrium sont, tout comme dans le cas des alliages binaires de magnésium et de zirconium, abaissées dans une mesure croissante au fur et à mesure que les teneurs en éléments alliés, par exemple en zinc, en cadmium etc., augmentent. Si l'on attache par suite de l'intérêt à des propriétés mécaniques améliorées à chaud, les additions d'alliages, à savoir de zinc, de cadmium, etc. doivent être maintenues dans des limites qui n'influencent pas notablement l'amélioration (constatée pour les alliages ternaires) des propriétés de résistance à chaud qui est fournie par les additions d'yttrium.

On décrira dans les exemples non limitatifs qui suivent le progrès technique que l'invention permet d'obtenir ; dans ces exemples les températures sont indiquées en degrés centigrades.

Exemple 1. — Le tableau qui suit fait ressortir l'amélioration procurée par une addition d'yttrium en ce qui a trait aux propriétés mécaniques d'un alliage de magnésium renfermant du zirconium, à l'état coulé, à la température ambiante (20°) et à des températures plus élevées.

(voir tableau page suivante)

Exemple 2. — Alors que les alliages binaires de magnésium et de zirconium, par exemple des alliages de ce genre renfermant 0,7 % de zirconium, possèdent la tendance connue à la combustion tout comme la totalité des alliages de magnésium qui sont exempts de beryllium, un alliage de magnésium ternaire renfermant 0,7 % de zirconium et 0,9 % d'yttrium a, par contre, par exemple à peine tendance à brûler à l'état de fusion. Comme des essais l'ont montré, cet alliage peut, par suite, être coulé sans le saupoudrage connu avec du soufre. L'effet de protection contre l'oxydation que confère une telle addition d'yttrium est même plus fort que l'effet connu fourni par une addition de 0,002 % de beryllium.

On a également contrôlé l'effet de protection contre l'oxydation à l'état solide qui est procuré par l'yttrium. On a chauffé pendant six heures à 575° des échantillons coulés obtenus à partir de l'alliage binaire de magnésium renfermant 0,7 % de zirconium et à partir de l'alliage ternaire renfermant 0,7 % de zirconium et 0,9 % d'yttrium. Tandis que les échantillons obtenus à partir de l'alliage binaire accusaient de forts phénomènes d'oxydation et étaient, à la fin du chauffage, complètement recouverts d'une couche blanche d'oxyde, les échantillons obtenus à partir de l'alliage ternaire étaient inchangés,

	Alliage binaire de magnésium renfermant 0,7 % de zirconium	Alliage ternaire de magnésium renfermant 0,7 % de zirconium, 0,9 % d'yttrium
Diamètre moyen du grain	0,15 mm	0,06 mm
Résistance à la traction (δ_B), à 20°	17,2 kp/mm ² 5,2 kp/mm ² 13,2 % 14,7 %	18,2 kp/mm ² 7,5 kp/mm ² 20,0 % 27,0 %
Limité d'allongement ($\delta_{0,2}$), à 20°	0,6 kp/mm ² 0,3 kp/mm ²	1,2 kp/mm ² 1,0 kp/mm ²
Allongement (δ_5), à 20°	0,42 kp/mm ²	0,74 kp/mm ²
Contraction, à 20°		
Résistance à la traction (δ_B), à 450°		
Limité d'allongement ($\delta_{0,2}$), à 450°		
Résistance à la traction (δ_B), à 500°		
A 500 °C, on ne peut plus déterminer la limite d'allongement.		

c'est-à-dire pratiquement exempts d'oxydation.

RÉSUMÉ

L'invention concerne :

1° Un procédé pour améliorer les propriétés mécaniques à la température ambiante et aux températures élevées, ainsi que la résistance à l'oxydation, d'alliages de magnésium renfermant du zirconium, caractérisé par le fait qu'on allie de l'yttrium auxdits alliages ;

2° A titre de produits industriels nouveaux les alliages de magnésium obtenus par la mise en œuvre du procédé défini ci-dessus, et notamment :

a. Les alliages de magnésium renfermant de 0,1 à 1 % de zirconium et de 0,1 à 10 % d'yttrium, le reste étant constitué par du magnésium ;

b. Les alliages de magnésium renfermant de 0,6 à 0,9 % de zirconium et de 0,3 à 4 % d'yttrium ;

c. Les alliages de magnésium tels que définis sous a) et b) renfermant dans une quantité globale allant jusqu'à 10 %, au moins un autre élément d'alliage du groupe des éléments comprenant le beryllium, le plomb, le cadmium, le calcium, le cérium, le cuivre, l'argent, le thallium, le thorium, le bismuth, le zinc, qui ne

forment pas avec le zirconium des composés intermétalliques à point de fusion élevé et insolubles dans le magnésium fondu, et ressuent ;

d. Les alliages de magnésium selon c dans lesquels la quantité globale des autres éléments d'alliage indiqués est de 6 % au plus.

e. Les alliages de magnésium tels que définis sous c et d dans lesquels les teneurs en les autres éléments d'alliage indiqués sont limitées à des quantités qui ne nuisent pas de façon notable aux propriétés mécaniques à chaud des alliages ternaires de magnésium, de zirconium et d'yttrium ;

f. Les alliages de magnésium tels que définis sous a et renfermant de 0,1 à 0,5 % de zirconium et de 0,3 à 4 % d'yttrium, caractérisés par le fait qu'ils renferment en outre encore de 0,15 à 0,5 % de manganèse ;

g. Les alliages de magnésium tels que définis sous f et renfermant encore jusqu'à 1,25 % de zinc ;

h. Les alliages de magnésium tels que définis sous f et g et renfermant encore jusqu'à 3 % de métaux des terres rares.

Firme dite : OTTO FUCHS

Par procuration :

H. GOUVERNAL